

Fenton 氧化技术处理含苯胺固体废渣的可行性研究

胡立芳, 姚俊, 楼斌, 何若, 沈东升*

(浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘要:研究了 Fenton 催化氧化法对工业固体废渣中苯胺的去除效能, 优化了其在固相处理体系中的反应条件, 并分析了各影响因素的作用机理和综合反应机理及应用的关键控制步骤. 结果表明, 在固相反应体系中, 采用 Fenton 催化氧化法处理工业固体废渣中苯胺的最佳反应条件为: pH 值 3.0, 50 g 渣样中 H_2O_2 流加速率为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 30% H_2O_2 投加量为 $1.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干渣计, 下同), Fe^{2+} 的投加量为 $0.012 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干渣计, 下同), 分 2~3 次投加 Fenton 试剂, 药剂投加完后继续反应 30 min. 在此条件下固体废物中苯胺的去除率达 99.86%, 从而为后续的稳定化及固化处理和进入安全填埋场进行安全填埋处理提供了前提保障.

关键词: Fenton; 苯胺; 固体废渣

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0104-05

Fenton Technique for Oxidation Treatment of Solid-Waste Containing Aniline

HU Li-fang, YAO Jun, LOU Bin, HE Ruo, SHEN Dong-sheng

(Department of environmental engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The catalytic oxidation of aniline was evaluated to provide the foundation for risk-based treatment of aniline-contaminated solid-waste using Fenton reagent (catalyzed hydrogen peroxide). The operating conditions of Fenton reaction were investigated and the factors of the chemical treatment were analyzed. The optimal conditions were following: $1.1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ per gram of dried solid waste, $V(\text{H}_2\text{O}_2)$ $0.5 \sim 1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, addition of Fenton reagent twice or three times at $\text{pH} = 3.0$ in 50 grams of waste, and the aniline removal rate is over 99.86% for 30 min reaction after reagent addition. Furthermore, mechanisms of affecting factors in solid-waste were analyzed; the key and controlling steps of reactions were expounded in the system, which provided safeguard for further treatment ranging from stabilization and solidification to landfill.

Key words: Fenton; aniline; solid waste

苯胺类物质作为重要的有机中间体, 在国防、印染、塑料、油漆、农药、医药工业和饲料添加剂行业等化工领域都有着广泛的应用^[1], 同时也是一种“三致”物质, 严重污染环境和危害人体健康. 由于苯胺对生态生物的毒性, 已经被列入“中国环境优先污染物黑名单”中, 在工业“三废”中要求严格控制. 目前国内外对苯胺废水的处理主要有物理、化学、生物等方法, 但有些物理吸附只是将水相中的苯胺转移到了固相, 没有从根本上消除苯胺的毒性, 还有一些化工行业在生产工程中会将一部分苯胺转到废渣中去, 比如饲料添加剂行业在产品提纯时会用活性炭来吸附多余的苯胺, 但对于这部分固体废渣中苯胺去除的研究则鲜有报道.

研究认为苯胺废水处理最高效的方法是采用高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs). AOPs 如光催化氧化^[2]、臭氧催化氧化^[3]等的共同特点是反应过程中会产生具强氧化性的羟基自由基, 可以达到完全降解苯胺的目的, 同时最终产物生成水和二氧化碳, 是一种环境友好型技术^[4~6]. Fenton

反应也是一种高级化学氧化法, 常用于处理难降解有机物, 其主要原理是利用 Fe^{2+} 作为 H_2O_2 的催化剂, 反应过程中产生氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 可以迅速氧化大部分有机物, 该方法属于均相催化反应, 氧化条件温和, 且所用催化剂 Fe^{2+} 和氧化剂 H_2O_2 价格便宜易得, 因此具有处理工艺操作简单, 运行费用低的特点.

利用 Fenton 试剂处理苯胺废水, 国内外做了大量研究^[2,4~11], 但将 Fenton 试剂应用于含高浓度苯胺的固体废渣未做详细的研究. 本研究尝试用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 作氧化剂, 在酸性条件下氧化去除固体废物中的苯胺, 并通过单因素实验优化出最佳反应条件, 为开发一种实用的含高浓度苯胺的固体废物无害化处理技术奠定理论基础, 为含苯胺固体废渣的污染

收稿日期: 2007-01-10; 修订日期: 2007-03-19

基金项目: 浙江省 811 重点治理项目

作者简介: 胡立芳 (1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理技术, E-mail: huli127@zju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: shends@zju.edu.cn

控制提供新的途径.

1 材料与方法

1.1 废渣

试验所用废渣取自浙江某饲料添加剂生产单位的固体废渣贮存点的混合样.该固体废渣主要来自

表 1 试验废渣的基本物化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested solid-waste					
含水率/%	pH	总磷 ²⁾ /mg•kg ⁻¹	浸出液总磷/mg•L ⁻¹	总铁 ²⁾ /mg•kg ⁻¹	浸出液苯胺/mg•L ⁻¹
33.38 ± 3.63 ¹⁾	5.6 ± 0.6	53 286.83 ± 163.28	1 780.09 ± 116.22	27.66 ± 3.95	1 852.72 ± 63.87

1)平均值 ± 标准差;2)以干渣计

精密 pH 计 (DELTA 300, 0-14); 分光光度计 (722S, 300 ~ 1 000 nm); 电子蠕动泵 (BT101).

1.3 实验方法

废渣进行脱毒稳定化处理.其实验流程为:在室温条件下,渣样中投加一定量的 FeSO₄ 溶液,机械搅拌成均匀浆料,用稀硫酸溶液和氢氧化钠溶液调适宜的 pH 值,在机械搅拌下用电子蠕动泵流加 30% H₂O₂;Fenton 反应完成后,将渣样风干,过 40 目筛,进行苯胺毒性浸出试验.所有试验均至少重复 3 次,结果为其统计平均值.

与废水和废气处理不同,由于固体废物是一类极不均匀的非匀相体系,因此固体废物的处理效果取决于渣样与药剂的混合速度和混合程度.一般而言,混合速度越快、混合程度越好,则传质阻力越小,反应速度也越快,处理效果也越好.但是太高的搅拌速度,会增加耗电量,不符合工程应用的要求.因此,在固体废物处理实践中,常以能将待处理固体物料完全搅拌起来的最低搅拌速度作为处理工程中的搅拌速度参数.对于研究中所涉及的含苯胺固体废渣而言,通过预处理试验确定当采用 FeSO₄ 溶液和 30% H₂O₂ 处理时,比较适宜的搅拌速度参数是搅拌机转速 200 r/min,因此本研究的所有试验均控制搅拌机转速在 200 r/min 左右.

1.4 分析测定

苯胺浸出液的制备:水平振荡法 (GB 5086.2-1997);浸出液苯胺浓度测定: *N*-(1-萘基)乙二胺偶氮光度法 (GB 11889-89).

2 结果与分析

2.1 固相渣样的 pH 值与苯胺去除效果的关系

图 1 为 30% H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的投加量分别为 0.6 和 0.012 mmol•g⁻¹ (以干渣计,下同),30% H₂O₂ 滴

于该公司废水处理站物化处理部分的沉淀物以及该公司生产饲料添加剂时产生的混合固体废物渣,废渣中主要成分为活性炭、磷酸钙和苯胺.挑去已混入该废渣中体积较大的外来石块等,然后过 40 目筛,混匀,备用.该废渣的物化性状如表 1 所示.

1.2 实验仪器

加速率为 3.0 mL•min⁻¹ 时初始 pH 值与苯胺去除效果的关系曲线.由图 1 可知,当 pH 值在 3.0 ~ 5.0 之间时固体渣样中的苯胺均有较高的降解去除率,其中 pH = 3.0 时,效果最好.这基本与文献中报道的用 Fenton 试剂处理苯胺废水的试验结果相符^[4].当 pH < 3.0 和 pH > 5.0 时,苯胺的去除率迅速下降.

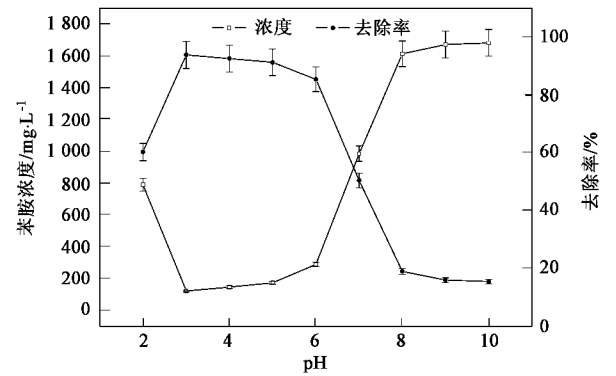


图 1 初始 pH 对苯胺去除效果的影响
Fig.1 Effects of initial pH on the removal of aniline

2.2 催化剂 Fe²⁺ 浓度与固体废渣中苯胺去除效果的关系

在 pH = 3, 30% H₂O₂ 的投加量为 0.6 mL•g⁻¹, 30% H₂O₂ 滴加速率 3.0 mL•min⁻¹ 条件下,改变催化剂 Fe²⁺ 的浓度对催化降解苯胺的影响结果如图 2 所示.结果表明,随催化剂 Fe²⁺ 浓度的增加, Fenton 试剂氧化降解苯胺的去除率增大,当催化剂 Fe²⁺ 浓度为 0.012 mmol•g⁻¹ 时,苯胺的去除率可达到 93.78%.但当 Fe²⁺ 浓度超过 0.012 mmol•g⁻¹ 时,随着 Fe²⁺ 浓度的增大,苯胺的去除率变化不大.

2.3 H₂O₂ 滴加速率对固体废渣中苯胺去除效果的影响

在 50 g 渣样, pH = 3.0, 30% H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的投加量分别为 0.6 mL•g⁻¹ 和 0.012 mmol•g⁻¹ 的条件

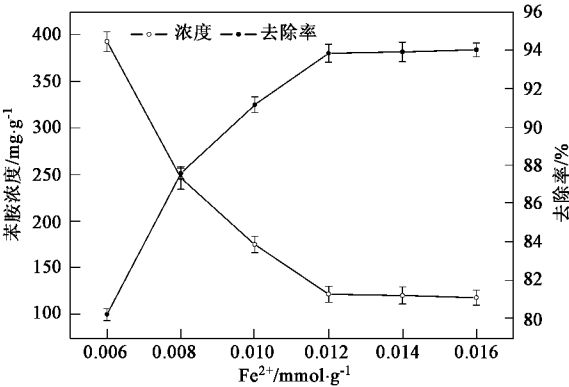


图 2 催化剂 Fe²⁺ 浓度对苯胺去除效果的影响
Fig.2 Effects of the catalyst concentration of Fe²⁺ on the removal of aniline

下,改变 30% H₂O₂ 的滴加速率,测定固体废渣苯胺的去除效果,结果如图 3 所示.当 30% H₂O₂ 流加速率控制在 0.5 ~ 1.0 mL·min⁻¹ 时,药剂投加时间在 0.5 ~ 1 h,苯胺的去除率达 96.88% ~ 96.52% .

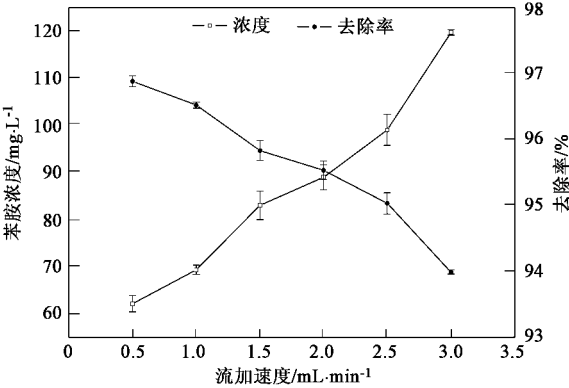
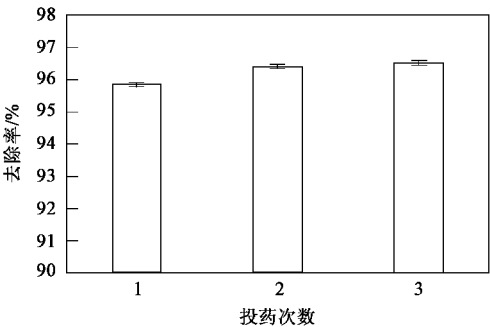


图 3 H₂O₂ 流加速度对苯胺去除效果的影响
Fig.3 Effect of additional velocity of H₂O₂ on the removal of aniline

2.4 Fe²⁺ 催化剂投加次数对苯胺去除效果的影响



在 pH = 3.0, 30% H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的投加量分别为 0.6 mL·g⁻¹和 0.012 mmol·g⁻¹, 50 g 渣中 30% H₂O₂ 滴加速率为 1.0 mL·min⁻¹ 条件下, Fe²⁺ 投加次数对苯胺去除效果的影响如图 4 所示.结果表明, Fe²⁺ 催化剂分次投加的催化去除效果相对一次性投加而言有所改善, 但投加 2 次或 3 次则对苯胺的去除效果影响不明显.

2.5 H₂O₂ 投加量对苯胺去除效果的影响

在 50 g 渣样中,控制废渣 pH 值为 3.0, Fe²⁺ 的投加量为 0.024 mmol·g⁻¹, 30% H₂O₂ 滴加速率为 0.5 ~ 1.0 mL·min⁻¹ 条件下, 通过改变 H₂O₂ 投加量, 分 3 次投加, 考察了 H₂O₂ 投加量与苯胺去除效果之间的关系, 结果如图 5 所示.投药初期随着 H₂O₂ 的投加, 苯胺的去除率上升很快, 但在氧化后期再投加 H₂O₂, 苯胺的去除率上升不明显. 当 30% H₂O₂ 投加量在 1.1 mL·g⁻¹ 时, 苯胺的去除率可达 99.86%, 而苯胺的浸出毒性浓度也达 2.74 mg·L⁻¹.

2.6 反应时间与苯胺去除效果的关系

在固体废渣 pH 值为 3.0, 30% H₂O₂ 的投加量为 1.1 mL·g⁻¹, Fe²⁺ 的投加量为 0.024 mmol·g⁻¹, 50 g 渣中 30% H₂O₂ 滴加速率为 1.0 mL·min⁻¹ 的试验条件下, 考察了药剂投加完后的反应时间和苯胺去除效果之间的关系, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 随着反应时间的增加, ·OH 生成率逐渐增加, 苯胺的去除率也相应变大; 反应 30 min 后苯胺的去除率达 99.77%, 苯胺的浸出毒性浓度也降到 4.24 mg·L⁻¹, 且曲线趋于平缓, 苯胺的去除率几乎不再增加. 这说明此时自由基的链传递达到平衡, 再延长反应时间, 无助于苯胺去除率的增加. 因此从固体废渣无害化处理的工程要求出发, 药剂投加完后再继续反应 30 min 是比较合理的.

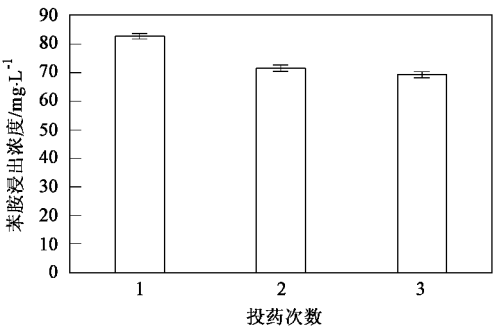


图 4 Fenton 试剂投加次数对苯胺去除效果的影响

Fig.4 Effect of different Fenton reagent feed-in mode in the removal of aniline

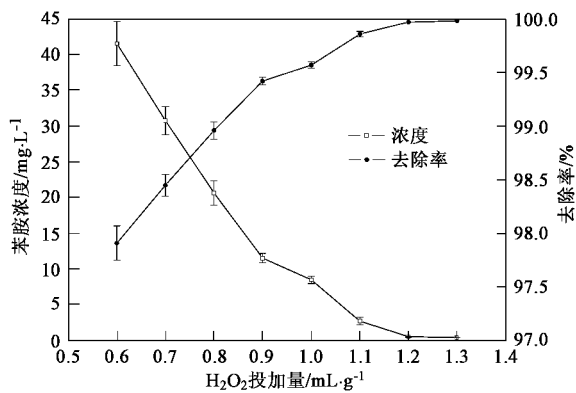


图 5 H₂O₂ 投加量与苯胺去除效果的影响

Fig.5 Effect of different quantity of H₂O₂ on the removal of aniline

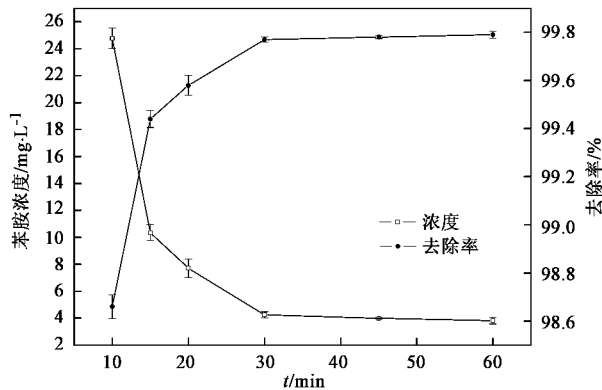


图 6 反应时间对苯胺去除效果的影响

Fig.6 Effect of reaction time on the removal of aniline

3 讨论

3.1 固相渣样的 pH 值对苯胺去除效果的影响

上述研究表明,固相渣样的 pH 值是影响 Fenton 试剂催化氧化苯胺的重要因素之一.依据 Fenton 试剂作用机理,在 Fe²⁺ 催化作用影响下,H₂O₂ 分解为羟基自由基·OH 的速度和量与体系的 OH⁻ 浓度有关.当 H⁺ 浓度较高,对 Fenton 反应有抑制作用,影响 Fe²⁺ 的催化再生及 HO₂·的产生^[4,5];而当 pH 较高时,不仅抑制了羟基自由基·OH 的产生,同时也因为 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 会以氢氧化物的形式沉淀而降低或失去催化作用;此外,较高的 pH 会使 H₂O₂ 产生无效分解,降低催化效率.

3.2 Fenton 试剂投加量对固体废渣中苯胺去除效果的影响

Fe²⁺ 是催化产生自由基的必要条件,在无 Fe²⁺ 条件下,H₂O₂ 难以产生自由基;当 Fe²⁺ 的浓度过低

时,自由基的产生量与产生速率都很小,降解过程受到抑制;当 Fe²⁺ 的浓度过量时,它还原 H₂O₂ 且自身氧化为 Fe³⁺,过量的 Fe³⁺ 可以与固体废渣中的 AsO₄³⁻ 共沉淀形成稳定性较好的含砷水铁矿,因而,在同时处理含苯胺和含砷的固体废渣过程中,Fe²⁺ 的浓度过高时不会影响苯胺的降解,但投加过量的 Fe²⁺ 会在实际工程上不够经济.

图 5 表明投药后期随着 H₂O₂ 的投加,苯胺的去除率上升不明显.这可能是由于通过前期的氧化反应,固体废渣中苯胺浓度下降,H₂O₂ 产生的羟基自由基并没有完全参与氧化有机物的反应,发生自身反应而消耗,使得 H₂O₂ 的利用率降低^[12].从工程实际应用分析 30% H₂O₂ 投加量在 1.1 mL·g⁻¹,苯胺的浸出毒性浓度达 2.74 mg·L⁻¹.

3.3 Fenton 试剂投加方式对固体废渣中苯胺去除效果的影响

根据 Fenton 反应机理,Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 分解产生活性自由基,与此同时,部分 Fe²⁺ 被 H₂O₂ 氧化为 Fe³⁺,然而新生成的 Fe³⁺ 将会催化 H₂O₂ 生成水和氧气,同时产生亚铁离子和羟基自由基,羟基自由基可氧化有机物(RH)为自由基 R·,有利于进一步氧化.在固相反应体系中,通过控制滴加速度等手段使 H₂O₂ 浓度维持在一定的浓度必将促进苯胺的氧化降解,提高其去除率.从图 3 对 H₂O₂ 滴加速率的结果对比看,H₂O₂ 滴加速率越慢,Fenton 反应越完全,苯胺的去除效率越高.滴加速率过快,固体废渣中局部区域的 H₂O₂ 浓度过高使 Fenton 反应非常剧烈,且产生大量的热,过高的温度又会大大加速 H₂O₂ 分解为 H₂O 和 O₂ 的副反应^[13],使部分 H₂O₂ 无效分解,从而对污染物的最终去除能力下降.但是速率太慢不符合实际工程应用要求,图 3 表明 30% H₂O₂ 流加速率控制在 0.5~1.0 mL·min⁻¹,苯胺的去除效果较好.

由 Fe²⁺ 催化理论可知,通过分次投加等手段使溶液中的 Fe²⁺ 浓度维持在一定的浓度必将促进苯胺的氧化降解,提高其去除率,但是图 4 结果并未如此.这可以说明 Fenton 反应不是简单的由 Fe²⁺ 来催化完成的,而是以某些络合物的内部变价的形式来完成的,这一点从一定程度上也证实了文献[14]给出的 Fenton 试剂作用机理.Fenton 试剂分次投加催化降解效果比一次性投加略有改善,主要是因为分次投加有利于药剂与渣样的均匀混合,从而有利于提高苯胺去除率.

4 结 论

(1)通过单因素实验优化干法固相处理体系中 Fenton 试剂去除苯胺的最佳反应条件.得到的最佳反应条件为:pH 为 3.0,50 g 渣中 30% H₂O₂ 流加速度为 0.5 ~ 1.0 mL•min⁻¹, H₂O₂ 投加量为 1.1 mL•g⁻¹,且分 2、3 次投加 Fenton 试剂,药剂投加完再反应 30 min.

(2)苯胺的去除率达 99.86%,可以满足固体废物无害化处理的要求.

参考文献:

[1] 刘艳杰,丁国荣,赵庆国. 国内外苯胺的生产与消费分析 [J]. 化工科技市场, 2005, **7**: 38-42.

[2] Ruppert G, Bauer R. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction-Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment [J]. Chemosphere, 1994, **28**(8): 1447-1454.

[3] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light [J]. Appl Catal Environ, 2001, **29**(2): 135-145.

[4] Brillas E, Mur E, Sauleda R, *et al.* Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes [J]. Applied Catalysis: Environmental, 1998, **16**(1):31-42.

[5] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater

treatment [J]. Chemosphere, 2002, **47**(3): 241-248.

[6] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. Hazard Mater, 2003, **98**: 33-50.

[7] Tzedakis T, Savall A, Cliton M J. The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous process [J]. Appl Electrochem, 1989, **19**: 911-921.

[8] Pignatello J J. Dark and photo-assisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide [J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**: 951-994.

[9] Lu M C, Chen J N, Chang C P. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst [J]. Hazard Mater, 1999, **65**(3): 277-288.

[10] Huang Y H, Chou S S, Peng M G, *et al.* Case study on the effluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method [J]. Water Sci Technol, 1999, **39**(2): 17-24.

[11] Anotai J, Lu M, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes [J]. Water Research, 2006, **40**: 1841-1847.

[12] Lu M C, Lin C J, Liao C H, *et al.* Inference of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent [J]. Water Science and Technology, 2001, **44**(10): 327-332.

[13] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing waste water [J]. Water Research, 1997, **31**(8): 2050-2056.

[14] Bossmann S H, Oliveros E, Göb S, *et al.* New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction [J]. Phys Chem, 1998, **102**(28): 5542-5550.